

Б.З. ЈУГОВИЋ¹, М.М. ГВОЗДЕНОВИЋ²,
Ј.С. СТЕВАНОВИЋ³, Т.ТРИШОВИЋ¹, Б.Н. ГРГУР²

Оригинални научни рад
UDC:621.351.032.2=861

Електрохемијска синтеза и карактеризација електроде од полианилина за потенцијалну употребу у електрохемијским изворима енергије

Полианилин на графитној електроди је синтетисан електрохемијски под галваностатским режимом таложења при густини струје од 2.0 mA cm^{-2} из раствора $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ и 0.25 mol dm^{-3} анилина. Електрохемијска карактеризација ПАНИ електроде је урађена у раствору 0.5 M HCl цикличном волтаметријом и галваностатским мерењима. Капацитет ПАНИ електроде је израчунат на $0.154 \text{ mA h cm}^{-2}$ што одговара 25 % од теоретске масе ПАНИ која може да размени допанте. Током циклизације при ниским рН вредностима удео удео деградационих продуката је мали и нема утицај на капацитет ПАНИ електроде.

Кључне речи: полианилин, електрополимеризација

1. УВОД

Електропроводни полимери (ЕПП) услед њихових особина као што су: механичка отпорност, електрична проводљивост, корозиона стабилност, могућност хемијске и електрохемијске синтезе привлаче пажњу стручне јавности. Овакве особине ЕПП доводе до могућности практичне примене у микроелектроници, оптици, активној корозионој заштити и електрохемијским изворима енергије [1]. ЕПП се могу добити хемијским и електрохемијским поступком. Електрохемијска синтеза је за неке примене ЕПП боља од хемијске услед могућности извођења без оксидационих средстава и контролисања саме реакције [2]. Електрополимеризација се може извести различитим електрохемијским техникама, као што су циклична волтаметрија, потенциостатски или галваностатски поступак. Галваностатским поступком који је погоднији за практичну примену омогућава контролу полимеризационих параметара процеса у погледу морфологије и дебљине талога. И поред вликог броја ЕПП, полианилин (ПАНИ) као катода у комбинацији са електронегативним металима (углавном цинк) као анода, су највише испитивани системи за примену у електрохемијским изворима енергије базираним на воденим растворима [3-11]. Такође, ови системи могу задовољити три Е критеријума: енергија (велика специфична енергија по маси и запремини), економичност (ниска цена производње и сировина, дуг радни век) и екологија (безбедан по човекову околину, нетоксичне материје,

лака рециклација) које су поставили Rüetschi и Beck [12, 13]. Системи на бази ПАНИ још увек нису комерцијализовани без обзира на веома добре особине, а основни разлог је деградација ПАНИ на потенцијалима изнад 0.5 V [14,15]. Електрохемијска истраживања, а пре свих циклична волтаметрија, омогућију истраживање основних аспеката таложења и деградације ЕПП [16]. Циљ овог рада је да испита утицај потенцијала на деградационе процесе електрохемијски синтетизоване електроде ПАНИ у раствору хлороводоничне киселине, као могућег материјала у електрохемијским изворима енергије на бази водених раствора.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

ПАНИ је синтетисан на графитној електроди ($S = 0.64 \text{ cm}^2$) галваностатским поступком при густини струје 2 mA cm^{-2} из воденог раствора $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ (р.а. Merck) и 0.25 mol dm^{-3} анилина. Пре употребе анилин (р.а. Aldrich) је предестинисан у атмосфери аргона. Радна електрода је од графита цилиндричног облика убачена у тефлон и механички очишћена шмиргл-папиром величине зрна (2/0, 3/0 и 4/0), а онда исполиран глинином ($1 \mu\text{m}$, Banner Scientific Ltd.) на филцу (Buehler Ltd.). Трагови полирања су уклоњени у ултразвучном купатилу током 5 минута рада.

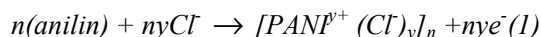
ПАНИ електрода је карактерисана цикличном волтаметријом и галваностатским мерењима у 0.5 mol dm^{-3} раствору HCl . За све експерименте је важила следећа процедура. После полимеризације ПАНИ електрода је испразњена у истом раствору са густином струје 1 mA cm^{-2} до потенцијала -0.6 V , а затим испрана у бидестилованој води и пребачена у електрохемијску ћелију са раствором $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ за даља испитивања. Пре било как-

Адресе аутора: ¹ИТН-САНУ, Кнез Михаилова 35. Београд, Србија, ²Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4. Београд, Србија, ³ИХТМ- ЦЕХ, Његошева 12, Београд, Србија

вих испитивања електрода је држана на потенцијалу -0.7 V , 600 секунди, да би се у потпуности испразнила. Пре рада је урађена циклична волтаметрија два пута са анодним ограничењем од 0.5 V . Сви експерименти су урађени у стандардној троделној електрохемијској ћелији на собној температури 22°C . Засићена каломелова електрода је коришћена као референтна, а Pt жица као контра електрода. Мерења су изведена коришћењем потенциостата/галанвостата PAR 273 А спојеним за персонални рачунар.

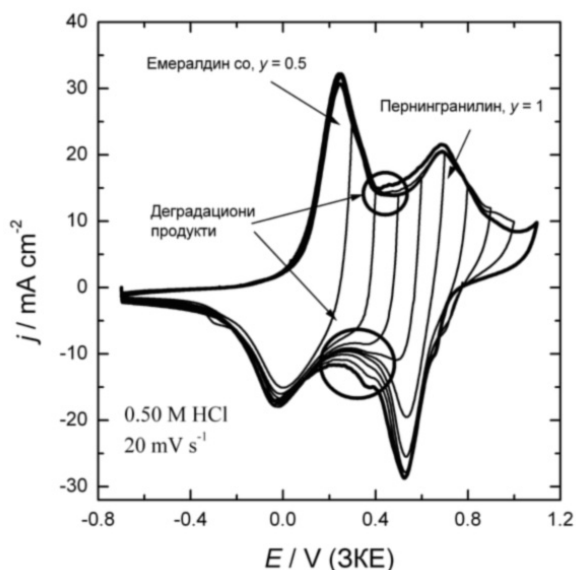
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Полимеризација ПАНИ на графитној електроди је урађена из раствора $1.0\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$ и 0.25 mol dm^{-3} анилина при константној густини струје од 2.0 mA cm^{-2} током 1080 s. Полимеризација анилина уз учешће хлоридних-јона (допанта), до полианилина (ПАНИ) може се дати једначином:



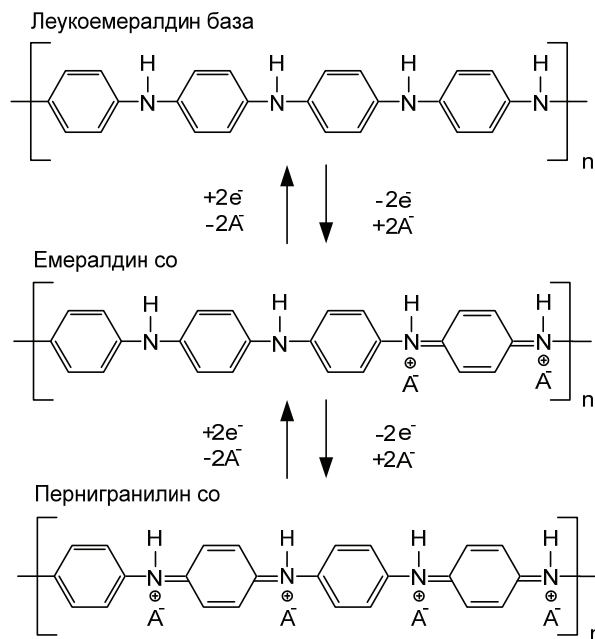
где је у степен доповања.

Да би се окарактерисала превлака полианилина, на слици 1. су приказани циклични волтамограми PANI електроде у раствору $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$ за различите анодне границе потенцијала, током које се појављује више пикова. Први анодни пик се појављује на $\sim 0.25\text{ V}$ и може се повезати са променом стања леукоемералдина у емералдин со. Повећањем потенцијала изнад 0.5 V означава прелаз из емералдин соли у пернигранилин.



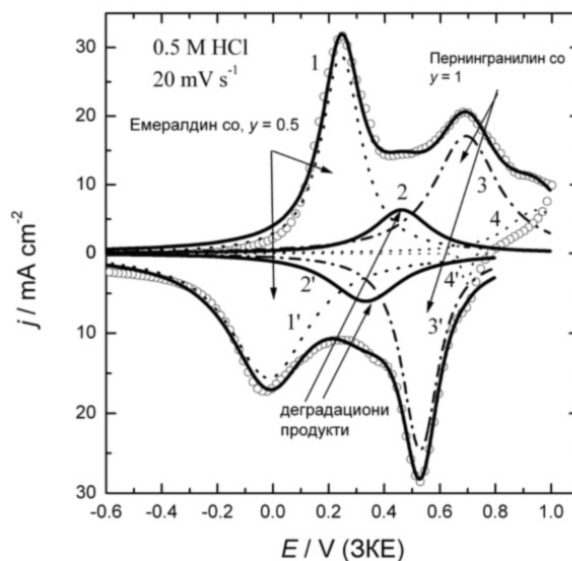
Слика 1 - Циклични волтамограми ПАНИ филма при различитим анодним границама потенцијала у $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$ $v=20\text{ mV s}^{-1}$

Између овог прелаза на потенцијалу од 0.45 V се уочава мали пик који се може приписати деградацији формираног полианилина [17, 18]. На слици 2. су приказана различита оксидациона стања ПАНИ и реакције између њих. Леукоемералдин потпуно редукована форма ($y=0$), емералдин со полуоксидована форма ($y=0.5$) и пернигранилин со потпуно оксидована форма ($y=1$).



Слика 2 - Шема електрохемијских реакција различитих оксидационих стања ПАНИ

За квантитативну анализу могућих реакција филма полианилина анализиран је циклични волтамограм са ограничењем анодног потенцијала од 1 V .



Слика 3 - Дековолуција цикличног волтамограма са ограничењем од 1 V у анодној области потенцијала

Дековолуцијом волтамограма применом Лоренцијан функција приказано на слици 3, добијене су вредности за потенцијале и густине струја максимума појединачних пикова, као и количина наелектрисања, а резултати су сумирани у табели

1. На слици се могу уочити четири пика. Први пик одговара емералдинској форми полианилина, други пик представља деградационе продукте, трећи пик одговара форми пернигранилина, док четврти пик одговара даљој деградацији полианилина [19].

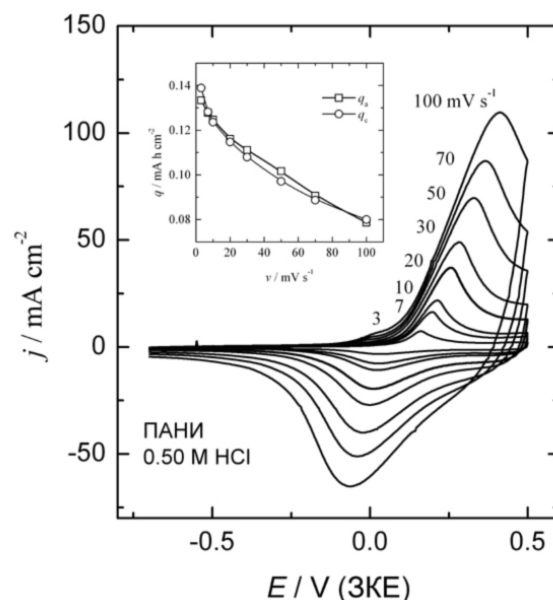
Табела 1 - Карактеристичне вредности пикови дековолуисаног цикличног волтамограма добијеног са слике 3

пик	форма PANI	E / V (ЗКЕ)	$q / \text{mA h cm}^{-2}$	q/q_{ukupno}	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$
1	емералдин со	0.244	0.10389	0.37588	29.7
2	деградациони продукти	0.458	0.03306	0.11961	6.18
3	пернигранилин со	0.692	0.10569	0.38239	17.3
4	деградациони продукти	0.946	0.03347	0.12109	6.14
укупно		--	0.27639	0.99897	--
1'	емералдин со	-0.0144	0.11639	0.48664	15.73
2'	деградациони продукти	0.333	0.03944	0.16414	6.05
3'	пернигранилин со	0.529	0.08264	0.34393	25.48
4'	деградациони продукти	0.695	0.00215	0.00894	5.76
укупно		--	0.24028	1.00035	--

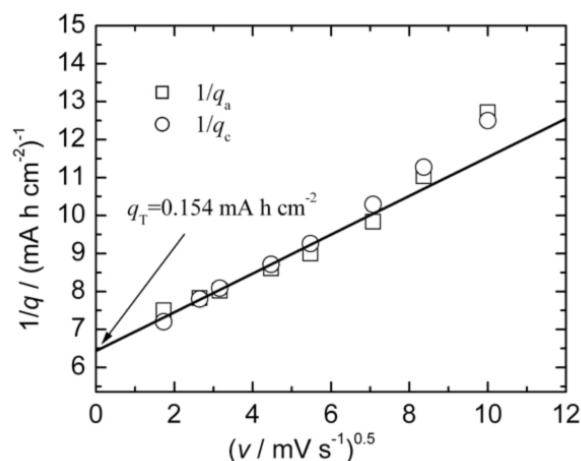
Из резултата приказаних у табели 1. се види да се током пуњења и пражњења један део капацитета трајно губи, што је највероватније последица деградације филма полианилина, формирањем растворног бензохинона [20]. Циклични волтаграми при различитим брзинама промене потенцијала у 0.5 М НСл и ограниченим потенцијалом у анодној области на 0.5 V су приказани на слици 4. Интеграцијом анодног и катодног дела цикличног волтамограма при ограничењима у анодној области потенцијала од 0.5 V, добија се зависност капацитета од брзине промене потенцијала и резултати су приказани на инсерту слике 4. Капацитет електроде значајно зависи од брзине промене потенцијала и опада са повећањем брзине промене потенцијала. Објашњење лежи у чињеници да је отежана размене контра (хлоридних) јона кроз поре које се налазе у филму полианилина.

Уколико се претпостави да је дифузија хлоридних јона ограничавајућа, тада реципрочна вредност количине наелектрисања зависи линеарно од квадратног корена брзине промене потенцијала [21]. Да би одредили максимални капацитет електроде у стационарном стању на слици 5. приказана је зависност реципрочне вредности количине наелектрисања од квадратног корена брзине про-

мене потенцијала. Екстраполацијом праве на $v \rightarrow 0$, добија се укупано количина наелектрисања у стационарном стању филма полианилина која износи $0.154 \text{ mA h cm}^{-1}$.



Слика 4 - Циклични волтамограми при различитим брзинама промене потенцијала при ограничењима у анодној области потенцијала од 0.5 V, Инсерт: Зависност капацитета од брзине промене потенцијала



Слика 5 - Зависност реципрочне вредности количине наелектрисања од квадратног корена брзине промене потенцијала

На основу расположивих података може се екстраполисати полимеризована и активна маса полианилина. Поредећи потенцијал полимеризације од 0.7 V са цикличним волтаграмом се може закључити да се полимеризација одиграва преко формирања пернигранилин соли. Ако се претпостави да се полимеризација одиграва формирањем пернигранилина ($y=1$), и узимајућу да је искоришћење струје током полимеризације анилина 100 % може се израчунати теоријска маса полианилина користећи једначину [22]:

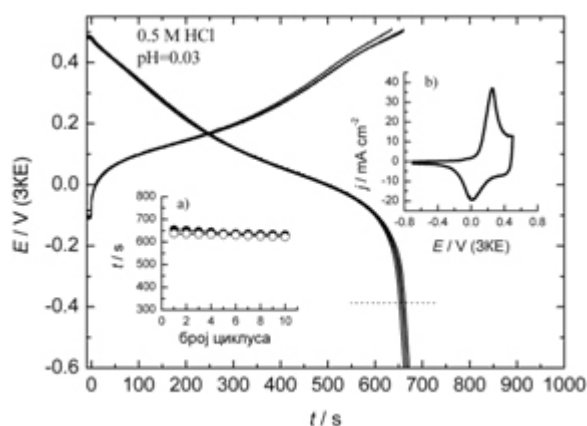
$$m = \frac{jt(M_m + yM_a)}{(2 + y)F} \quad (2)$$

где је: m , g, маса полимеризованог полианилина при густини струје j , A cm⁻², током времена t , s, M_m и M_a g mol⁻¹ су моларне масе мономера анилина и уграђених хлоридних анјона, $F=96500$ A s mol⁻¹, Фарадејева константа и y степен доповања.

За оба оксидациона стања (емералдин со и пернигранилин) који се могу очекивати на потенцијалу од ~ 0.75 V, може се израчунати маса PANI на електроди од графита од ~ 1 mg cm⁻¹, за примењену густину струје од 2 mA cm⁻² и време трајања полимеризације од 1080 s. Ипак, због веома високог потенцијала полимеризације сматра се да је после полимеризације полианилин у стању пернигранилина. За размењену количину наелектрисања од 0.154 mA h cm⁻¹ може се израчунати да је добијена маса од ~ 0.25 mg cm⁻².

Ова вредност је мања од вредности количине наелектрисања полимеризације 0.6 mAh cm⁻¹, а добијена маса је такође мања од теоријске па се може извести закључак да је степен доповања 25%.

На слици 6. приказана је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена током десет циклуса, електроде у раствору 0.5 mol dm⁻³ хлороводоничне киселине. Ради прегледности приказани су само први, други, трећи пети и десети циклус. Пуњење је ограничено на 0.5 V, да би се избегао прелаз из емералдин соли у пернигранилин со док је пражњење ограничено на -0.6 V и спречила реакција издвајања водоника.



Слика 6 - Криве пуњења и пражњења при константној струји од 1 mA cm⁻² у раствору 0.5 M HCl, pH=0.03, Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса. б) циклични волтамограми током циклусирања.

Као што се са слике 6 може видети, потенцијал електроде током пуњења расте, при чему се не уочава плато. Пуњење почиње на ~ -0.1 V са наглим порастом потенцијала до 0.05 V. Даљим пуњењем потенцијал знатно спорије расте и то линеарно у интервалу од 0.1 до 0.5 V. У овом интервалу промене потенцијала долази до преласка једног оксидационог стања у друго тј. Леукоемералдина (потпуно редукован облик, $y=0$) у емералдин со (полуоксидован облик, $y=0.5$). Даље пуњење није повољно јер се стварају деградациони продукти на потенцијалима изнад 0.5 V, као и промене оксидационог стања филма полианилина у његов непроводни облик пернигранилин.

Пражњење се одиграва у области потенцијала од 0.45 до -0.6 V. Пражњење линеарно зависи од потенцијала ~ -0.1 V, а затим долази до наглог негативирања потенцијала услед дифузионих ограничења. Током 10 циклуса капацитет је скоро константан као што се може видети са инсорта а) слике 6 што значи да нема деградације ПАНИ филма за изабрано ограничење потенцијала. Циклични волтамограми снимљени прециклизације и после циклизације су практично идентични ин-

серт б) слике 6 потврђују да нема деградације ПАНИ. Могуће објашњење лежи у чињеници да је ПАНИ зависи од потенцијала и рН вредности [23]. При ниским рН вредностима практично нема деградације и нема утицаја на циклизационе карактеристике.

4. ЗАКЉУЧАК

Електрохемијска полимеризација ПАНИ на графитној електроди из воденог раствора $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ и 0.25 mol dm^{-3} анилина је синтезиована галваностатском методом. Капацитет ПАНИ електроде при стационарним условима је $0.154 \text{ mAh cm}^{-2}$. Активна маса ПАНИ електроде је изабрана да буде 25 % од укупне масе полимеризације тј. само је 25 % масе могуће да размени допанте. Закључено је да на потенцијалима изнад 0.5 V долази до деградације ПАНИ па је потенцијал ограничен на 0.5 V при пуњењу. Током циклизације капацитет је практично константан и наводи на закључак да је ПАНИ потенцијални материјал за примену у електрохемијским изворима енергије.

Захвалница

Овај рад је финансиран од стране Министарства за науку Републике Србије бр. X 142044

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Malinauskas, J. Malinauskienė, A. Ramanašius, *Nanotechnology* 16 (2005) R51.
- [2] T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers I*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [3] M. Sima, T. Visan, M. Buda, *J. Power Sources* 56 (1995) 133.
- [4] J. Kan, H. Xue, S. Mu, *J. Power Sources* 74 (1998) 113.
- [5] M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M. Ghaemia, *J. Power Sources* 132 (2004) 296.
- [6] H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources* 117 (2003) 255.
- [7] B.Z. Jugović, T.Lj. Trijsović, J. Stevanović, M. Maksimović, B.N. Grgur, *J. Power Sources* 160 (2006) 1447.
- [8] B.Z. Jugović, T.Lj. Trijsović, J. Stevanović, M. Maksimović, B.N. Grgur, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6268.
- [9] M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Heli, *Synth. Met.* 155 (2005) 480.
- [10] A. Mirmohseni, R. Solhjo, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 219.
- [11] R. Mažzeikiene, A. Malinauskas, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 184.
- [12] P. Rüetschi, *J. Power Sources* 42 (1993) 1.
- [13] F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2467.
- [14] Lj.D. Arsov, W. Plieth, G. Ko_mehl, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 355.
- [15] H.N. Dinh, J. Ding, S.J. Xia, V.I. Birss, *J. Electroanal. Chem.* 459 (1998) 45.
- [16] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 13 (1988) 2491.
- [17] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1443.
- [18] J.Y. Lee, L.H. Ong, G.K. Chuah, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 1031.
- [19] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 13 (1988) 2497.
- [20] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, *Synth. Met.* 72 (1995) 217.
- [21] K. Ghanbaria, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, *J. Power Sources* 170 (2007) 513.
- [22] J. Kankare, in: D. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser (Eds.), *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 167.
- [23] S. Tawde, D. Mukesh, J.V. Yakhami, *Synth. Met.* 125 (2002) 401.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED PANI ON GRAPHITE ELECTRODE FOR POTENTIAL USE IN ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

Polyaniline (PANI) on graphite electrode was synthesized electrochemically under galvanostatic condition at current density of 2.0 mA cm^{-2} from aqueous solution of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ and 0.25 mol dm^{-3} aniline monomer. Electrochemical characterization of the PANI electrode was performed in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ using cyclic voltammetry and galvanostatic measurements. The overall charge capacity of the PANI electrode was estimated to be $0.154 \text{ mA h cm}^{-2}$, which corresponds to 25% of the theoretical mass of PANI available for doping exchange. It was observed that during initial cyclization at low pH, the extent of PANI degradation products was insignificant and practically had no influence on the charge/discharge characteristics of the PANI electrode.